

PCT/JP2004/009445

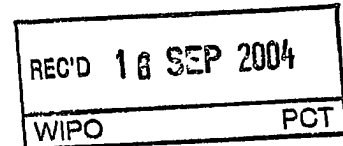
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月 2日



出 願 番 号
Application Number: 特願2003-190250
[ST. 10/C]: [JP2003-190250]

出 願 人
Applicant(s): ダイキン工業株式会社

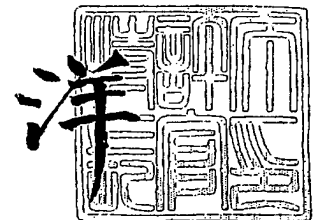
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3078683

【書類名】 特許願

【整理番号】 DA235

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 5/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 守田 滋

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 田中 芳樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 鷺野 恵子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 津田 暢彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 岸根 充

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100115820

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 みのり

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006907

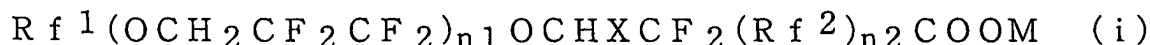
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フルオロアルキルカルボン酸誘導体、含フッ素重合体の製造方法及び含フッ素重合体水性分散液

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (i)



(式中、 Rf^1 は、直鎖状又は分枝状の炭素数 1～20 のフルオロアルキル基を表し、前記フルオロアルキル基は、主鎖に 1～5 個の酸素原子を含むものであってもよい。 Rf^2 は、直鎖状又は分枝状の炭素数 1～20 のフルオロアルキレン基を表し、前記フルオロアルキレン基は、主鎖に 1～5 個の酸素原子を含むものであってもよい。 $n1$ は、0～3 の整数を表し、 $n2$ は、0 又は 1 の整数を表す。 X は、水素原子又はフッ素原子を表し、 M は、 NH_4 又は一価の金属元素を表す。) で表される

ことを特徴とするフルオロアルキルカルボン酸誘導体。

【請求項 2】 Rf^1 は、直鎖状又は分枝状の炭素数 1～7 のフルオロアルキル基であり、前記フルオロアルキル基は、主鎖に 1～3 個の酸素原子を含むものであってもよい請求項 1 記載のフルオロアルキルカルボン酸誘導体。

【請求項 3】 Rf^1 は、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2-$ 又は $CF_3OCF(CF_3)CF_2-$ である請求項 2 記載のフルオロアルキルカルボン酸誘導体。

【請求項 4】 $n1$ は、0 である請求項 1、2 又は 3 記載のフルオロアルキルカルボン酸誘導体。

【請求項 5】 Rf^2 は、 $-CF_2OCF_2-$ 、 $-CF_2(OCF(CF_3)CF_2)_{n3}OCF(CF_3)-$ ($n3$ は、0～4 の整数を表す。)、又は、 $-CF_2(OCF(CF_3)CF_2)_{n4}(CF_2CF_2)_{n5}-$ ($n4$ は、0～5 の整数を表し、 $n5$ は、0～5 の整数を表す。但し、 $n4$ 及び $n5$ は、 $3 \times n4 + 2 \times n5 \leq 20$ の関係を満たす。) である請求項 1、2、3 又は 4 記載のフルオロアルキルカルボン酸誘導体。

【請求項 6】 n 2 は、0 である請求項 1、2、3 又は 4 記載のフルオロアルキルカルボン酸誘導体。

【請求項 7】 請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載のフルオロアルキルカルボン酸誘導体からなることを特徴とする界面活性剤。

【請求項 8】 水性媒体中で重合を行うにあたり、請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載のフルオロアルキルカルボン酸誘導体を界面活性剤として使用することを特徴とする含フッ素重合体の製造方法。

【請求項 9】 フルオロアルキルカルボン酸誘導体は、水性媒体の 0.0001～20 質量%の量で使用するものである請求項 8 記載の含フッ素重合体の製造方法。

【請求項 10】 含フッ素重合体からなる粒子が請求項 1、2、3、4、5 若しくは 6 記載のフルオロアルキルカルボン酸誘導体又は請求項 7 記載の界面活性剤の存在下で水性媒体に分散していることを特徴とする含フッ素重合体水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フルオロアルキルカルボン酸誘導体、界面活性剤、含フッ素重合体の製造方法及び含フッ素重合体水性分散液に関する。

【0002】

【従来の技術】

テトラフルオロオキシタンの開環反応により得られる化合物としては、 XCH_2CF_2COY （式中、X は、 R^1O- 、又は、 $R^2CH_2CF_2CF_2O-$ であり、 R^1 及び R^2 は、炭素数 1～3 の飽和脂肪族基又はハロゲン化飽和脂肪族基等である。Y は、 $-OR^3$ であり、 R^3 は、炭素数 1～3 の飽和脂肪族基又はハロゲン化飽和脂肪族基等である。）で表される 2, 2-ジフルオロプロピオン酸誘導体が開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

【0003】

しかしながら、テトラフルオロオキシタンの開環反応により得られる化合物として、カルボン酸塩は知られていない。また、テトラフルオロオキシタンの開環反応生成物が界面活性剤として使用できることも知られていない。

【0004】

【特許文献1】

特開平2-223538号公報（請求項1）

【0005】

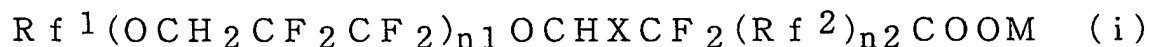
【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記現状に鑑み、界面活性剤として好適に使用することができる新規化合物、並びに、上記新規化合物を用いた含フッ素重合体の製造方法、界面活性剤及び含フッ素重合体水性分散液を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記一般式（i）



（式中、 Rf^1 は、直鎖状又は分枝状の炭素数1～20のフルオロアルキル基を表し、上記フルオロアルキル基は、主鎖に1～5個の酸素原子を含むものであってもよい。 Rf^2 は、直鎖状又は分枝状の炭素数1～20のフルオロアルキレン基を表し、上記フルオロアルキレン基は、主鎖に1～5個の酸素原子を含むものであってもよい。 $n1$ は、0～3の整数を表し、 $n2$ は、0又は1の整数を表す。 X は、水素原子又はフッ素原子を表し、 M は、 NH_4 又は一価の金属元素を表す。）で表されることを特徴とするフルオロアルキルカルボン酸誘導体である。

【0007】

本発明は、上記フルオロアルキルカルボン酸誘導体からなることを特徴とする界面活性剤である。

本発明は、水性媒体中で重合を行うにあたり、上記フルオロアルキルカルボン酸誘導体を界面活性剤として使用することを特徴とする含フッ素重合体の製造方法である。

本発明は、含フッ素重合体からなる粒子が、上記フルオロアルキルカルボン酸誘導体又は本発明の界面活性剤の存在下で水性媒体に分散していることを特徴とする含フッ素重合体水性分散液である。

以下に本発明を詳細に説明する。

【0008】

本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、上記一般式 (i) で表される新規化合物である。

【0009】

上記一般式 (i) における Rf^1 は、直鎖状又は分枝状の炭素数 1～20 のフルオロアルキル基を表す。上記炭素数の好ましい下限は 3、より好ましい下限は 1 であり、好ましい上限は 15、より好ましい上限は 8、更に好ましい上限は 6 である。

【0010】

上記フルオロアルキル基は、主鎖に 1～5 個の酸素原子を含むものであってもよい。上記 Rf^1 における酸素原子数の好ましい上限は 3 である。上記 Rf^1 における酸素原子数は、0 であることが好ましい。

上記 Rf^1 としては、主鎖に 1～3 個の酸素原子を含むものであってもよい直鎖状又は分枝状の炭素数 1～7 のフルオロアルキル基が好ましく、主鎖に酸素原子を含まない直鎖状又は分枝状の炭素数 1～7 のパーフルオロアルキル基がより好ましい。

【0011】

上記 Rf^1 としては、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2-$ 、 $HCF_2CF_2CF_2-$ 、又は、 $CF_3OCF(CF_3)CF_2-$ が好ましい。より好ましい Rf^1 は、 $CF_3CF_2CF_2-$ 、 $(CF_3)_2CF-$ 及び $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ であり、更に好ましい Rf^1 は、 $CF_3CF_2CF_2-$ である。

【0012】

上記一般式 (i) における Rf^2 は、直鎖状又は分枝状の炭素数 1～20 のフル

オロアルキレン基を表す。上記炭素数の好ましい下限は2であり、好ましい上限は15、より好ましい上限は12、更に好ましい上限は7である。

上記フルオロアルキレン基は、主鎖に1～5個の酸素原子を含むものであってもよい。上記R^{f2}における酸素原子数の好ましい上限は4であり、より好ましい上限は3である。

【0013】

上記R^{f2}としては、 $-CF_2OCF_2-$ 、 $-CF_2(OCF(CF_3)CF_2)_{n3}OCF(CF_3)-$ ($n3$ は、0～4の整数を表す。)、又は、 $-CF_2(OCF(CF_3)CF_2)_{n4}(CF_2CF_2)_{n5}-$ ($n4$ は、0～5の整数を表し、 $n5$ は、0～6の整数を表す。但し、 $n4$ 及び $n5$ は、 $3 \times n4 + 2 \times n5 \leq 20$ の関係を満たす。)が好ましい。

【0014】

上記一般式(i)における $n1$ は、0～3の整数を表す。上記 $n1$ の好ましい上限は2である。上記 $n1$ としては、0又は1であることが好ましい。

上記一般式(i)における $n2$ は、0又は1の整数を表す。上記 $n2$ は、0であることが好ましい。

【0015】

上記一般式(i)におけるXは、水素原子又はフッ素原子を表す。

上記一般式(i)におけるMは、 NH_4 又は一価の金属元素を表す。

上記Mとしては、加熱処理により容易に除去し得る点で NH_4 が好ましい。

【0016】

本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体としては、

$CF_3CF_2CF_2OCH_2CF_2COONa$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCH_2CF_2COONH_4$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_2CF_2COONa$ 、 $CF_3CF_2CF_2CF_2OCH_2CF_2COONH_4$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2COONa$ 、又は、 $CF_3CF_2CF_2OCFHCF_2COONH_4$ 、又は、 $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCH_2CF_2COONH_4$ が好ましい。

【0017】

本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、上記一般式(i)で表したよう

に、 $Rf^1(OCH_2CF_2CF_2)_{n1}$ に隣接して、 $-O-CHXCF_2-$ を有することに特徴がある(Rf^1 、 X 及び $n1$ は、上記と同じ)。上記 $-O-CHXCF_2-$ は、後述する本発明の含フッ素重合体の製造方法におけるテトラフルオロオキシタンの開環付加反応により導入することができる。

【0018】

本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、

(1) Rf^3COF (Rf^3 は、上記 Rf^1 基の炭素数が1少ない基)で表されるフッ素含有酸フルオリドと、テトラフルオロオキシタンとを反応させることにより第一中間体 $Rf^1(OCH_2CF_2CF_2)_{n1}OCH_2CF_2COF$ (Rf^1 及び $n1$ は、上記と同じ。)を合成し、必要に応じ、上記第一中間体を、 F_2 ガスを用いてフッ素化することにより、第二中間体 $Rf^1(OCH_2CF_2CF_2)_{n1}OCHFCF_2COF$ に変換する工程、及び、

(2) 上記第一中間体又は第二中間体の末端 $-COF$ を、 $-(Rf^2)_{n2}COM$ に変換する工程を含む方法等が挙げられる。

【0019】

上記工程(1)において、上記 Rf^3COF で表されるフッ素含有酸フルオリドは、例えば、 Rf^1 が $CF_2CF_2CF_2-$ である場合、 CF_3CF_2COF である。

上記工程(1)は、例えば、上記 Rf^3COF で表されるフッ素含有酸フルオリドとテトラフルオロオキシタンとを、非プロトン性極性溶媒中でフッ素イオンを触媒として用いて反応させて、 $Rf^1OCH_2CF_2CF_2COF$ を得る方法(特許文献1に記載)により行うことができる。

上記フッ素イオンのイオン源としては、フッ化セシウム等が挙げられ、上記非プロトン性極性溶媒としては、テトラグライム等が挙げられる。

上記工程(1)において、第一中間体は、上記一般式(i)において $X=H$ であるフルオロアルキルカルボン酸誘導体の中間体であり、上記一般式(i)において $X=F$ であるフルオロアルキルカルボン酸誘導体の中間体でもある。第二中間

体は、上記一般式 (i) において $X = F$ であるフルオロアルキルカルボン酸誘導体の中間体である。以下、「第一」及び「第二」を付すことなく、単に「中間体」というときは、上記第一中間体及び第二中間体とを含む概念を示す。

【0020】

上記工程 (2) は、例えば、

方法 (a) : 中間体、テトラフルオロエチレン及びヨウ素を、アセトニトリル等の非プロトン性極性溶媒中で反応させることにより、上記中間体末端 $-COF$ を $-CF_2OCF_2CF_2I$ に変換し (J. F. C. 10 (1977) 85-110 に記載)、これを発煙硫酸と反応させることにより $-CF_2OCF_2COF$ に変換した後、続いて $-CF_2OCF_2COF$ における末端 $-COF$ の加水分解を行い、その後中和することからなる方法;

方法 (b) : 中間体末端 $-COF$ を、ヘキサフルオロプロピレンオキシドを付加させることにより、 $-CF_2(OCF(CF_3)CF_2)_pOCF(CF_3)COF$ (p は、0~5 の整数) に変換する反応 (特開昭 57-54147 号公報に記載)、

上記末端 $-CF_2(OCF(CF_3)CF_2)_qOCF(CF_3)COF$ における末端 $-CF(CF_3)COF$ を $-CF(CF_3)COI$ に変換した後、 $-CF(CF_3)I$ に変換する反応 (特開平 5-9150 号公報に記載)、及び、

上記末端 $-CF(CF_3)I$ を $-CF(CF_3)(CF_2CF_2)_qI$ (q は、1~5 の整数) に変換した後、 $-CF(CF_3)(CF_2CF_2)_{q-1}CF_2COF$ に変換する反応 (特開昭 58-152839 号公報に記載)

を順に行い、続いて上記 $-CF(CF_3)(CF_2CF_2)_{q-1}CF_2COF$ における末端 $-COF$ の加水分解を行った後、中和を行うことからなる方法等により行うことができる。

【0021】

上記方法 (a) 及び方法 (b) において、上記加水分解の方法としては、希硫酸等の酸を用いる方法が挙げられ、上記中和の方法としては、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、又は、アンモニア水を用いる方法が挙げられる。

【0022】

本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、上述の構造を有することから、界面活性剤として優れた性質を示し、例えば、含フッ素重合体の重合における界面活性剤として好適に用いることができ、また、含フッ素重合体水性分散液における分散剤としても好適に用いることができる。

本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、1種のみ使用しても上記効果を充分示すものであるが、2種以上を同時に使用してもよい。また、本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、既知の他の界面活性作用を有する化合物と併用してもよい。

本明細書において、上記「含フッ素重合体」は、炭素原子に結合しているフッ素原子を有する重合体である。本発明において、上記含フッ素重合体は、フッ素含有単量体の1種又は2種以上を重合することにより得られるものであるが、フッ素原子を有しない非フッ素系の単量体をも共重合させて得られるものであってもよい。上記「フッ素含有単量体」は、炭素原子に結合しているフッ素原子を少なくとも1個有する単量体である。上記含フッ素重合体については、後述する。

【0023】

本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、写真乳剤、写真処理剤、化粧品、洗浄剤、気泡剤、消泡剤、グリース、潤滑剤、金属表面処理剤、離型剤、研磨剤、ワックス、結晶成長制御剤、セメント添加剤、消化剤、エッチング剤、皮革処理剤、医農薬、殺虫剤、固着防止剤、撥剤、通常のコポリマー重合用界面活性剤、分散剤として好適に用いることができる。上記各用途において、本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、1種又は2種以上を同時に使用することもできるし、他の物質と混合して使用することもできる。また、上記各用途において、公知の方法を採用することができる。

【0024】

本発明の界面活性剤は、上述した本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体からなるものである。

本発明の界面活性剤は、本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体を1種のみ含有するものであっても、界面活性剤として十分に機能するものであるが、本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体を2種以上含有するものであってもよい。

【0025】

本発明の界面活性剤は、上記フルオロアルキルカルボン酸誘導体に加え、その他の界面活性作用を有する化合物をも含むものであってもよい。

【0026】

上記その他の界面活性作用を有する化合物としては特に限定されず、例えば、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又はベタイン系の界面活性剤の何れであってよく、これらの界面活性剤は、ハイドロカーボン系のものであってよい。

【0027】

本発明の界面活性剤は、本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体と、所望により用いるその他の界面活性作用を有する化合物に加え、添加剤を含むものであってよい。上記添加剤としては特に限定されず、例えば、安定剤等の一般的な界面活性剤に通常用いられるものであってよい。

【0028】

本発明の界面活性剤は、含フッ素重合体を製造するための重合時に存在させる乳化剤として好適に用いることができるほか、重合により得られた含フッ素重合体を水性媒体に分散させるための分散剤としても好適に用いることができる。

【0029】

本発明の含フッ素重合体の製造方法は、水性媒体中で重合を行うにあたり、上述したフルオロアルキルカルボン酸誘導体を界面活性剤として使用するものである。

上記フルオロアルキルカルボン酸誘導体は、1種のみ使用しても含フッ素重合体の製造方法における界面活性剤としての効果を発揮するが、2種以上を同時に使用してもよい。また、上記フルオロアルキルカルボン酸誘導体は、その他の界面活性作用を有する化合物と併用してもよい。

【0030】

本発明の含フッ素重合体の製造方法において、重合は、重合反応器に、水性媒体、上記フルオロアルキルカルボン酸誘導体、単量体及び必要に応じて他の添加剤を仕込み、反応器の内容物を攪拌し、そして反応器を所定の重合温度に保持し、

次に所定量の重合開始剤を加え、重合反応を開始することにより行う。重合反応開始後に、目的に応じて、単量体、重合開始剤、連鎖移動剤及び本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体を追加してもよい。

上記重合において、通常、重合温度は、5～120℃であり、重合圧力は、0.05～10MPaGである。重合温度、重合圧力は、使用する単量体の種類、目的とする重合体の分子量、反応速度によって適宜決定される。

上記「水性媒体」は、重合を行わせる反応媒体であって、水を含む液体を意味する。上記水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が40℃以下であるフッ素含有有機溶媒とを含むものであってもよいし、上記有機溶媒を含まない水であってもよい。例えば、懸濁重合を行うとき、水とC318等のフッ素含有有機溶媒とを合わせて用いることができる。

上記水性媒体は、後述する本発明の含フッ素重合体水性分散液における水性媒体として使用することができる。

【0031】

上記重合において、上記フルオロアルキルカルボン酸誘導体は、合計添加量で、水性媒体の0.0001～20質量%の量を添加することが好ましく、より好ましい下限は0.001質量%であり、より好ましい上限は15質量%、更に好ましい上限は10質量%、特に好ましい上限は1質量%である。上記添加量は、使用する単量体の種類、目的とする重合体の分子量等によって適宜決定される。

上記重合において、上記フルオロアルキルカルボン酸誘導体は、合計添加量で、水性媒体の0.0001～20質量%の量を重合開始時に添加することがより好ましい。

【0032】

重合開始剤としては、上述の重合温度範囲でラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、公知の油性及び／又は水溶性の重合開始剤を使用することができる。更に、還元剤等と組み合わせてレドックスとして重合を開始することもできる。上記重合開始剤の濃度は、単量体の種類、目的とする重合体の分子量、反応速度によって適宜決定される。

上記重合において、更に、目的に応じて、公知の連鎖移動剤、ラジカル捕捉剤を添加し、重合速度、分子量の調整を行うこともできる。

【0033】

上記含フッ素重合体は、フッ素含有単量体を重合することにより得られるものであり、目的に応じて、フッ素非含有単量体をも共重合させることもできる。

【0034】

上記フッ素含有単量体としては、フルオロオレフィン、好ましくは炭素原子 2 ～ 10 個を有するフルオロオレフィン；環式のフッ素化された単量体；式 $CY_2=CYOR$ 又は $CY_2=CYOR^1OR$ （Y は、H 又は F であり、R は、水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されている炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であり、 R^1 は、水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換されている炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基である。）で表されるフッ素化アルキルビニルエーテル等が挙げられる。

【0035】

上記フルオロオレフィンは、好ましくは、炭素原子 2 ～ 6 個を有するものである。上記炭素原子 2 ～ 6 個を有するフルオロオレフィンとしては、例えば、テトラフルオロエチレン [TFE]、ヘキサフルオロプロピレン [HFP]、クロロトリフルオロエチレン [CTFE]、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン [VDF]、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン及びパーフルオロブチルエチレン等が挙げられる。上記環式のフッ素化された単量体としては、好ましくは、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール [PDD]、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキソラン [PMD] 等が挙げられる。上記フッ素化ビニルエーテルにおいて、上記 R は、好ましくは、炭素原子 1 ～ 4 個を有するものであり、より好ましくは水素原子の全てがフッ素によって置換されているものであり、上記 R^1 は、好ましくは、炭素原子 2 ～ 4 個を有するものであり、より好ましくは、水素原子の全てがフッ素原子によって置換されているものである。

【0036】

上記フッ素非含有単量体としては、上記フッ素含有単量体と反応性を有する炭化

水素系単量体等が挙げられる。上記炭化水素系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のアルケン類；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、*n*-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パラ-*tert*-ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、アジピン酸ビニル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ウンデシレン酸ビニル、ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシ吉草酸ビニル、ヒドロキシイソ酪酸ビニル、ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸ビニル等のビニルエステル類；エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル等のアルキルアリルエーテル類；エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル、イソブチルアリルエステル、シクロヘキシルアリルエステル等のアルキルアリルエステル類等が挙げられる。

【0037】

上記フッ素非含有単量体としては、また、官能基含有炭化水素系単量体であってもよい。上記官能基含有炭化水素系単量体としては、例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル等のヒドロキシアリルビニルエーテル類；イタコン酸、コハク酸、無水コハク酸、フマル酸、無水フマル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、パーフルオロブテン酸等のカルボキシル基を有するフッ素非含有単量体；グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル等のグリシジル基を有するフッ素非含有単量体；アミノアルキルビニルエーテル、アミノアルキルアリルエーテル等のアミノ基を有するフッ素非含有単量体；（メタ）アクリルアミド

、メチロールアクリルアミド等のアミド基を有するフッ素非含有単量体等が挙げられる。

【0038】

本発明の製造方法により好適に製造される含フッ素重合体として、重合体における単量体のモル分率が最も多い単量体（以下、「最多単量体」）がTFEであるTFE重合体、最多単量体がVDFであるVDF重合体、及び、最多単量体がCTFEであるCTFE重合体等が挙げられる。

【0039】

TFE重合体としては、好適には、TFE単独重合体であってもよいし、（１）TFE、（２）炭素原子２～８個を有する１つ又は２つ以上のTFE以外のフッ素含有単量体、特にHFＰ若しくはCTFE、及び、（３）その他の単量体からなる共重合体であってもよい。上記（３）その他の単量体としては、例えば、炭素原子１～５個、特に炭素原子１～３個を有するアルキル基を持つフルオロ（アルキルビニルエーテル）；フルオロジオキソール；パーフルオロアルキルエチレン； ω -ヒドロパーフルオロオレフィン等が挙げられる。

TFE重合体としては、また、TFEと、１つ又は２つ以上のフッ素非含有単量体との共重合体であってもよい。上記フッ素非含有単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン等のアルケン類；ビニルエステル類；ビニルエーテル類が挙げられる。TFE重合体としては、また、TFEと、炭素原子２～８個を有する１つ又は２つ以上のフッ素含有単量体と、１つ又は２つ以上のフッ素非含有単量体との共重合体であってもよい。

【0040】

VDF重合体としては、好適には、VDF単独重合体[PVDF]であってもよいし、（１）VDF、（２）炭素原子２～８個を有する１つ又は２つ以上のVDF以外のフルオロオレフィン、特にTFE、HFＰ若しくはCTFE、及び、（３）炭素原子１～５個、特に炭素原子１～３個を有するアルキル基を持つパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）からなる共重合体等であってもよい。

【0041】

CTFE重合体としては、好適には、CTFE単独重合体であってもよいし、（

1) CTFE、(2) 炭素原子 2～8 個を有する 1 つ又は 2 つ以上の CTFE 以外のフルオロオレフィン、特に、TFE 若しくは HFP、及び、(3) 炭素原子 1～5 個、特に炭素原子 1～3 個を有するアルキル基を持つパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）からなる共重合体であってもよい。

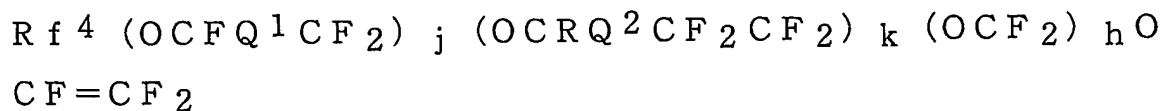
CTFE 重合体としては、また、CTFE と、1 つ又は 2 つ以上のフッ素非含有単量体との共重合体であってもよく、上記フッ素非含有単量体としては、エチレン、プロピレン等のアルケン類；ビニルエステル類；ビニルエーテル類等が挙げられる。

【0042】

本発明の製造方法により製造される含フッ素重合体は、ガラス状、可塑性又はエラストマー性であり得る。これらのものは非晶性又は部分的に結晶性であり、圧縮焼成加工、溶融加工又は非溶融加工に供することができる。

本発明の製造方法では、例えば、(I) 非溶融加工性樹脂として、ポリテトラフルオロエチレン重合体 [PTFE 重合体] が、(II) 溶融加工性樹脂として、エチレン／TFE 共重合体 [ETFE]、TFE／HFP 共重合体 [FEP] 及び TFE／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体 [PFA、MFA 等] が、(III) エラストマー性共重合体として、TFE／プロピレン共重合体、TFE／プロピレン共重合体／第 3 モノマー共重合体（上記第 3 モノマーは、VDF、HFP、CTFE、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）類等）、TFE とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）類とからなる共重合体；HFP／エチレン共重合体、HFP／エチレン／TFE 共重合体；PVDF；VDF／HFP 共重合体、HFP／エチレン共重合体、VDF／TFE／HFP 共重合体等の熱可塑性エラストマー；及び、特公昭 61-49327 号公報に記載の含フッ素セグメント化重合体等が好適に製造されうる。

上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）は、式：



（式中、 Rf^4 は炭素数 1～6 のパーフルオロアルキル基を表す。 j 、 k 及び h は、同一又は異なっているいてもよい 0～5 の整数である。 Q^1 、 Q^2 及び R は、同

一又は異なって、F若しくはCF₃である。)で表されるものである。

【0043】

本発明の製造方法により好適に製造される上述の(I)非溶融加工性樹脂、(II)溶融加工性樹脂及び(III)エラストマー性重合体は、以下の態様で製造することが好ましい。

【0044】

(I) 非溶融加工性樹脂

本発明の製造方法において、PTFE重合体の重合は、通常、重合温度10～100℃、重合圧力0.05～5MPaGにて行われる。

上記重合は、攪拌機を備えた耐圧の反応容器に、純水及び本発明にフルオロアルキルカルボン酸誘導体を仕込み、脱酸素後、TFEを仕込み、所定の温度にし、重合開始剤を添加して反応を開始する。反応の進行とともに圧力が低下するので、初期圧力を維持するように、追加のTFEを連続的又は間欠的に追加供給する。所定量のTFEを供給した時点で、供給を停止し、反応容器内のTFEをパージし温度を室温に戻して反応を終了する。

【0045】

上記PTFE重合体の製造において、知られている各種変性モノマーを併用することもできる。本明細書において、ポリテトラフルオロエチレン重合体[PTFE重合体]は、TFE単独重合体のみならず、TFEと変性モノマーとの共重合体であって、非溶融加工性であるもの(以下、「変性PTFE」という。)をも含む概念である。

上記変性モノマーとしては、例えば、HF₂P、CTFE等のパーハロオレフィン；炭素原子1～5個、特に炭素原子1～3個を有するアルキル基を持つフルオロ(アルキルビニルエーテル)；フルオロジオキソール等の環式のフッ素化された単量体；パーハロアルキルエチレン；ω-ヒドロパーハロオレフィン等が挙げられる。変性モノマーの供給は、目的や、TFEの供給に応じて、初期一括添加、又は、連続的若しくは間欠的に分割添加を行うことができる。

変性PTFE中の変性モノマー含有率は、通常、0.001～2モル%の範囲である。

【0046】

上記 P T F E 重合体の製造において、上述のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、上記本発明の含フッ素重合体の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体の 0.0001～5 質量%の量を添加する。上記フルオロアルキルカルボン酸誘導体の濃度は、上記範囲であれば特に限定されないが、通常、重合開始時に臨界ミセル濃度（CMC）以下で添加される。添加量が多いとアスペクト比の大きい針状粒子が生成し、水性分散液がゲル状となり安定性が損なわれる。

【0047】

上記 P T F E 重合体の製造において、重合開始剤としては、過硫酸塩（例えば、過硫酸アンモニウム）や、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物を、単独で又はこれらの混合物の形で使用することができる。また、亜硫酸ナトリウム等の還元剤と共用し、レドックス系にして用いてもよい。更に、重合中に、ヒドロキノン、カテコール等のラジカル捕捉剤を添加したり、亜硫酸アンモニウム等のパーオキシサイドの分解剤を添加し、系内のラジカル濃度を調整することもできる。

【0048】

上記 P T F E 重合体の製造において、連鎖移動剤としては、公知のものが使用できるが、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素、クロロメタン、ジクロロメタン、ジフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、水素等が挙げられるが、常温常圧で気体状態のものが好ましい。

上記連鎖移動剤の使用量は、通常、供給される T F E 全量に対して、1～1000 ppm であり、好ましくは 1～500 ppm である。

【0049】

上記 P T F E 重合体の製造において、更に、反応系の分散安定剤として、実質的に反応に不活性であって、上記反応条件で液状となる炭素数が 12 以上の飽和炭化水素を、水性媒体 100 質量部に対して 2～10 質量部で使用することもできる。また、反応中の pH を調整するための緩衝剤として、炭酸アンモニウム、リ

ン酸アンモニウム等を添加してもよい。

【0050】

上記PTFE重合体は、重合が終了した時点で、水性分散液における固形分濃度が10～40質量%、平均一次粒子径が0.05～5000 μ mである。特に本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体を使用することによって0.2 μ m以下の微小粒子径のPTFE重合体からなる粒子を有する水性分散液を得ることができる。上記重合終了時のPTFE重合体は、数平均分子量1,000～10,000,000のものである。

【0051】

上記PTFE重合体の水性分散液は、凝析と乾燥とを経てファインパウダーとして各種用途に使用することができる。

上記PTFE重合体の水性分散液に対して凝析を行う場合、通常、ポリマーラテックス等の乳化重合により得た水性分散液を、水を用いて10～20質量%の重合体濃度になるように希釈し、場合によっては、pHを中性又はアルカリ性に調整した後、攪拌機付きの容器中で反応中の攪拌よりも激しく攪拌して行う。上記凝析は、メタノール、アセトン等の水溶性有機化合物、硝酸カリウム、炭酸アンモニウム等の無機塩や、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸等を凝析剤として添加しながら攪拌を行ってもよい。上記凝析は、また、インラインミキサー等を使用して連続的に行ってもよい。

【0052】

上記凝析前や凝析中に、着色のための顔料や機械的性質を改良するための各種充填剤を添加すれば、顔料や充填剤が均一に混合した顔料入り又は充填剤入りのPTFE重合体ファインパウダーを得ることができる。

【0053】

上記PTFE重合体の水性分散液を凝析して得られた湿潤粉末の乾燥は、通常、上記湿潤粉末をあまり流動させない状態、好ましくは静置の状態を保ちながら、真空、高周波、熱風等の手段を用いて行う。粉末同士の、特に高温での摩擦は、一般にファインパウダー型のPTFE重合体に好ましくない影響を与える。これは、この種のPTFE重合体からなる粒子が小さな剪断力によっても簡単にフィ

ブリル化して、元の安定な粒子構造の状態を失う性質を持っているからである。

【0054】

上記乾燥は、10～250℃、好ましくは100～200℃の乾燥温度で行う。得られるPTFE重合体ファインパウダーは、成形用として好ましく、好適な用途としては、航空機及び自動車等の油圧系、燃料系のチューブ等が挙げられ、薬液、蒸気等のフレキシブルホース、電線被覆用途等が挙げられる。

【0055】

上記重合により得られたPTFE重合体の水性分散液は、また、ノニオン性界面活性剤を加えることにより、安定化して更に濃縮し、目的に応じ、有機又は無機の充填剤を加えた組成物として各種用途に使用することも好ましい。上記組成物は、金属又はセラミクスからなる基材上に被覆することにより、非粘着性と低摩擦係数を有し、光沢や平滑性、耐摩耗性、耐候性及び耐熱性に優れた塗膜表面とすることができ、ロールや調理器具等の塗装、ガラスクロスを含浸加工等に適用している。

【0056】

(I I) 熔融加工性樹脂

(1) 本発明の製造方法において、FEPの重合は、通常、重合温度60～100℃、重合圧力0.7～4.5MpaGにて行うことが好ましい。

FEPの好ましい単量体組成(質量%)は、TFE:HFP=(60～95):(5～40)、より好ましくは(85～90):(10～15)である。上記FEPとしては、また、更に第3成分としてパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類を用い、全単量体の0.5～2質量%である範囲内で変性させたものであってもよい。

上記FEPの重合において、上述のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、本発明の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体の0.0001～5質量%の量を添加する。

上記FEPの重合において、連鎖移動剤としては、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等を使用することが好ましく、pH緩衝剤としては、炭酸アンモニウム、磷酸水素二ナト

リウム等を使用することが好ましい。

【0057】

(2) 本発明の製造方法において、PFA、MFA等のTFE／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体の重合は、通常、重合温度60～100℃、重合圧力0.7～2.5MPaGで行うことが好ましい。

TFE／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体の好ましい単量体組成（モル％）は、TFE：パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）＝（95～99.7）：（0.3～5）、より好ましくは（98～99.5）：（0.5～2）である。上記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）としては、式： $\text{CF}_2=\text{CFORf}$ （式中、Rfは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基）で表されるものを使用することが好ましい。

上記TFE／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体の重合において、上述のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、本発明の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体の0.0001～2質量％の量で添加する。

上記TFE／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体の重合において、連鎖移動剤としてシクロヘキサン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル、メタン、エタン等を使用することが好ましく、pH緩衝剤として、炭酸アンモニウム、燐酸水素二ナトリウム等を使用することが好ましい。

【0058】

(3) 本発明の製造方法において、ETFEの重合は、通常、重合温度20～100℃、重合圧力0.5～0.8MPaGで行うことが好ましい。

ETFEの好ましい単量体組成（モル％）は、TFE：エチレン＝（50～99）：（50～1）である。上記ETFEとしては、また、更に第3モノマーを用い、全単量体の0～20質量％である範囲内で変性させたものであってもよい。好ましくは、TFE：エチレン：第3モノマー＝（70～98）：（30～2）：（4～10）である。上記第3モノマーとしては、2,3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$)、2-トリフルオロメチ

ル-3, 3, 3-トリフルオロプロペン($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$)が好ましい。

上記 E T F E の重合において、上述のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、本発明の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体の 0.0001～2 質量%の量で添加する。

上記 E T F E の重合において、連鎖移動剤として、シクロヘキサン、メタノール、エタノール、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等を使用することが好ましい。

【0059】

(I I I) エラストマー性重合体

本発明の製造方法において、エラストマー性重合体の重合は、攪拌機を備えた耐圧の反応容器に、純水及び本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体を仕込み、脱酸素後、モノマーを仕込み、所定の温度にし、重合開始剤を添加して、反応を開始する。反応の進行とともに圧力が低下するので、初期圧力を維持するように、追加のモノマーを連続的又は間欠的に追加供給する。所定量のモノマーを供給した時点で、供給を停止し、反応容器内のモノマーをパージし、温度を室温に戻して反応を終了する。乳化重合する場合、ポリマーラテックスを連続的に反応容器より取り出すことが好ましい。

特に、熱可塑性エラストマーを製造する場合、国際公開第 00/01741 号パンフレットに開示されているように、一旦重合体微粒子を高い界面活性剤濃度で合成してから希釈して更に重合を行うことで、通常のコ凝縮に比べて、最終的な重合速度を速くできる方法を使用することも可能である。

【0060】

上記エラストマー性重合体の重合は、目的とする重合体の物性、重合速度制御の観点から適宜条件を選択するが、重合温度は通常 $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $5 \sim 150^\circ\text{C}$ 、重合圧力は通常 $0.5 \sim 10 \text{ MPa G}$ 、好ましくは $1 \sim 7 \text{ MPa G}$ にて行われる。また、重合媒体中の pH は、公知の方法等により、後述する pH 調整剤等を用いて、通常 $2.5 \sim 9$ に維持することが好ましい。

【0061】

上記エラストマー性重合体の重合に用いる単量体としては、フッ化ビニリデンの

他に、炭素原子と少なくとも同数のフッ素原子を有しフッ化ビニリデンと共重合し得る含フッ素エチレン性不飽和単量体が挙げられる。

上記含フッ素エチレン性不飽和単量体としては、トリフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロテン、オクタフルオロプロテンが挙げられる。なかでも、ヘキサフルオロプロペンは、それが重合体の結晶成長を遮断した場合に得られるエラストマーの特性のために特に好適である。上記含フッ素エチレン性不飽和単量体としては、また、トリフルオロエチレン、TFE及びCTFE等が挙げられるし、1種若しくは2種以上の塩素及び／又は臭素置換基をもった含フッ素単量体を用いることもできる。パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、例えばパーフルオロ（メチルビニルエーテル）も用いることができる。TFE及びHFPは、エラストマー性重合体を製造するのに好ましい。

エラストマー性重合体の好ましい単量体組成（質量%）は、フッ化ビニリデン：HFP：TFE＝（20～70）：（20～60）：（0～40）である。この組成のエラストマー性重合体は、良好なエラストマー特性、耐薬品性、及び、熱的安定性を示す。

【0062】

上記エラストマー性重合体の重合において、上述のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、本発明の製造方法における使用範囲で用いることができるが、通常、水性媒体に対して0.0001～5質量%の量で添加する。

【0063】

上記エラストマー性重合体の重合において、重合開始剤としては、公知の無機ラジカル重合開始剤を使用することができる。上記無機ラジカル重合開始剤としては、従来公知の水溶性無機過酸化物、例えば、ナトリウム、カリウム及びアンモニウムの過硫酸塩、過リン酸塩、過硼酸塩、過炭素塩又は過マンガン酸塩が特に有用である。上記ラジカル重合開始剤は、更に、還元剤、例えば、ナトリウム、カリウム又はアンモニウムの亜硫酸塩、重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩、ハイポ亜硫酸塩、チオ硫酸塩、亜リン酸塩若しくはハイポ亜リン酸塩により、又は、容易に酸化される金属化合物、例えば第一鉄塩、第一銅塩若しくは銀塩により、更に活性化することができる。好適な無機ラジカル重合開始剤は、過硫酸アンモニウ

ムであり、過硫酸アンモニウムと重亜硫酸ナトリウムと共にレドックス系において使用することが、より好ましい。

上記重合開始剤の添加濃度は、目的とする重合体の分子量や、重合反応速度によって適宜決定されるが、モノマー全量の 0.0001～10 質量%、好ましくは 0.01～5 質量%の量に設定する。

【0064】

上記エラストマー性重合体の重合において、連鎖移動剤としては、公知のものを使用することができるが、PVDFの重合では、炭化水素、エステル、エーテル、アルコール、ケトン、塩素化合物、カーボネートを用いることができ、熱可塑性エラストマーでは、炭化水素、エステル、エーテル、アルコール、塩素化合物、ヨウ素化合物を用いることができる。なかでも、PVDFの重合では、アセトン、イソプロピルアルコールが好ましく、熱可塑性エラストマーの重合では、イソペンタン、マロン酸ジエチル、酢酸エチルは、反応速度が低下しにくいという観点から好ましく、 $I(CF_2)_4I$ 、 $I(CF_2)_6I$ 、 ICH_2I 等のジヨウ素化合物は、重合体末端のヨウ素化が可能で、反応性重合体として使用できる観点から好ましい。

上記連鎖移動剤の使用量は、供給されるモノマー全量に対して、通常 $0.5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル%、好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ モル%である。

【0065】

上記エラストマー性重合体の重合において、PVDFの重合では、乳化安定剤としてパラフィンワックス等を好ましく用いることができ、熱可塑性エラストマーの重合では、pH調整剤として、リン酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を好ましく用いることができる。

【0066】

本発明によって得られるエラストマー性重合体は、重合が終了した時点で、固形分濃度が 10～40 質量%、平均一次粒子径が $0.03 \sim 1 \mu m$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu m$ 、数平均分子量が 1,000～2,000,000 のものである。

上記エラストマー性重合体の平均一次粒子径は、例えば、He-Ne又はAr等のレーザー光源を備えた動的光散乱測定装置によって求めることができる。

【0067】

本発明によって得られるエラストマー性重合体は、必要に応じて、炭化水素系界面活性剤等の分散安定剤の添加、濃縮等を行うことにより、ゴム成形加工に適したディスパージョンにすることができる。上記ディスパージョンは、pH調節、凝固、加熱等を行い処理される。各処理は次のように行われる。

【0068】

上記pH調節は、硝酸、硫酸、塩酸若しくはリン酸等の鉱酸、及び／又は、炭素数5以下で $pK=4.2$ 以下のカルボン酸等を加え、pHを2以下とすることからなる。

上記凝固は、アルカリ土類金属塩を添加することにより行われる。上記アルカリ土類金属塩としては、カルシウム又はマグネシウムの硝酸塩、塩素酸塩及び酢酸塩が挙げられる。

上記pH調節及び上記凝固は、いずれを先に行ってもよいが、先にpH調節を行うことが好ましい。

各操作の後、エラストマーと同容量の水で洗浄を行い、エラストマー内に存在する少量の緩衝液や塩等の不純物を除去し、乾燥を行う。乾燥は、通常、乾燥炉内で、高温下、空気を循環させながら、約70～200℃で行われる。

【0069】

本発明の含フッ素重合体の製造方法により、含フッ素重合体は、通常、上記重合反応により得られる水性分散液の5～70質量%の濃度で得られる。

上記水性分散液における含フッ素重合体の濃度の好ましい下限は10質量%、より好ましい下限は15質量%、好ましい上限は40質量%、より好ましい上限は35質量%、更に好ましい上限は30質量%である。

【0070】

上記重合反応により得られる重合上がりの水性分散液は、濃縮するか又は分散安定化処理等してディスパージョンとしてもよいし、凝析又は凝集に供して回収し乾燥して得られる粉末その他の固形物としてもよい。本発明の含フッ素重合体の

製造方法は、含フッ素重合体を製造するものであるが、製造した含フッ素重合体は、上記重合上がりの水性分散液に分散された含フッ素重合体であってもよいし、上記ディスパージョンに分散された含フッ素重合体であってもよいし、上記粉末その他の固形物としての含フッ素重合体であってもよい。

上記「重合上がりの水性分散液」とは、重合反応終了後に含フッ素重合体の濃度を実質的に変更する操作を未だ加えていないものを意味する。上記操作としては、例えば濃縮、凝析、凝集等があり、これらの操作により、重合上がりの水性分散液中の含フッ素重合体からなる粒子（一次粒子）が凝集して、粒径が増大した粒子（二次粒子）が形成される。

【0071】

本発明の含フッ素重合体水性分散液は、含フッ素重合体からなる粒子が、上述のフルオロアルキルカルボン酸誘導体又は本発明の界面活性剤の存在下に水性媒体に分散しているものである。

【0072】

本発明の含フッ素重合体水性分散液は、重合上がりの水性分散液であってもよいし、上記重合上がりの水性分散液に上述の濃縮、分散安定化処理等の操作を行うことにより得られるディスパージョンであってもよいし、含フッ素重合体の粉末を上述のフルオロアルキルカルボン酸誘導体又は本発明の界面活性剤の存在下に水性媒体に分散させたものであってもよい。

【0073】

本発明の含フッ素水性分散液において、上記「水性媒体」は、分散媒であり、水を含む液体である。上記水性媒体としては、水を含むものであれば特に限定されず、例えば、上述した本発明の製造方法で用いる水性媒体等を使用することができる。上記水性媒体は、重合における水性媒体をそのまま用いるものであってもよい。

本発明の含フッ素重合体水性分散液において、上述のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、上述の一般式（i）における $-COOM$ が上記水性媒体中において電離しているものであってもよい。

【0074】

本発明の含フッ素重合体水性分散液は、上述した本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体が含フッ素重合体への親和性と水性媒体への親和性との良好なバランスを有するので、上述の製造方法において界面活性剤として用いる場合と同様、優れた分散力を発揮することができる。

本発明の含フッ素重合体水性分散液が、重合上がりの水性分散液である場合、一次粒子の数平均粒子径は、好ましくは約 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、より好ましい上限は $0.5 \mu\text{m}$ であり、上記一次粒子の濃度としては、約 $5 \sim 70$ 質量%であることが好ましい。上記濃度のより好ましい下限は 10 質量%、更に好ましい下限は 15 質量%であり、好ましい上限は 60 質量%である。

一方、上記含フッ素重合体水性分散液は、濃縮、分散安定化处理等を行うことにより得られるディスパージョンである場合、含フッ素重合体からなる二次粒子を、好ましくは $30 \sim 70$ 質量%の濃度で含む。

【0075】

本発明の含フッ素重合体水性分散液において、上述のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、 $0.0001 \sim 20$ 質量%の濃度であることが好ましい。 0.0001 質量%未満であると、分散安定性に劣る場合があり、 20 質量%を超えると、存在量に見合った分散効果がなく実用的でない。上記含有量のより好ましい下限は 0.001 質量%であり、上記含有量のより好ましい上限は 10 質量%の濃度であり、更に好ましい上限は 2 質量%である。

【0076】

本発明の含フッ素重合体水性分散液は、重合上がりの水性分散液を濃縮、分散安定化处理等の操作を行うことにより、ディスパージョンとして調製されたものであってもよい。

【0077】

上記濃縮の方法としては公知の方法が採用され、用途に応じて、含フッ素重合体濃度を $40 \sim 70$ 質量%に濃縮することができる。濃縮によりディスパージョンの安定性が損なわれることがあるが、その場合は更に分散安定剤を添加してもよい。

上記分散安定剤としては、上述のフルオロアルキルカルボン酸誘導体や、その他

の各種の界面活性剤を添加してもよい。好ましい上記各種の分散安定剤としては、ポリオキシアルキルエーテル等の非イオン性界面活性剤、特に、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（例えばローム&ハース社製のトライトンX-100（商品名））、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル（日本油脂社製のディスパノールTOC（商品名））、ポリオキシエチレンプロピルトリデシルエーテル等のポリオキシエチレンエーテル類が挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0078】

上記分散安定剤の総量は、上記ディスパージョンの固形分に対して0.5～20質量%であることが好ましい。0.5質量%未満であると、分散安定性に劣る場合があり、20質量%を超えると、存在量に見合った分散効果がなく実用的でない。上記総量のより好ましい下限は2質量%であり、より好ましい上限は12質量%である。

【0079】

上記重合を行うことにより得られた水性分散液は、また、用途によっては濃縮せずに分散安定化処理して、ポットライフが長い含フッ素重合体水性分散液に調製することもできる。使用する分散安定剤は上記と同じものが挙げられる。

【0080】

本発明の含フッ素重合体水性分散液の用途としては特に限定されず、水性分散液のまま適用するものとして、基材上に塗布し乾燥した後必要に応じて焼成することよりなる塗装；不織布、樹脂成形品等の多孔性支持体を含浸させ乾燥した後、好ましくは焼成することよりなる含浸；ガラス等の基材上に塗布し乾燥した後、必要に応じて水中に浸漬し、基材を剥離して薄膜を得ることよりなるキャスト製膜等が挙げられ、これら適用例としては、水性分散型塗料、電極用結着剤、電極用撥水剤等が挙げられる。

【0081】

本発明の含フッ素重合体水性分散液は、公知の顔料、増粘剤、分散剤、消泡剤、凍結防止剤、成膜助剤等の配合剤を配合することにより、又は、更に他の高分子化合物を複合して、コーティング用水性塗料として用いることができる。

【0082】

本発明の含フッ素重合体水性分散液の用途としては、また、含フッ素重合体水性分散液を凝析又は凝集に供して回収し、乾燥し、所望により造粒して得られる粉末を利用する用途が挙げられる。

上記凝析又は凝集は、従来公知の方法をそのまま採用することができる。例えば、上記水性分散液に攪拌下で凝析剤（凝集剤）を添加して凝析（凝集）させる方法、上記水性分散液を凍結・解凍することにより凝析させる方法（凍結凝析法）、上記水性分散液を機械的に高速攪拌することのみにより凝析させる方法（機械凝析法）、細いノズルから上記水性分散液を噴出させると同時に水を蒸発させる方法（スプレー凝析法）等が好ましく採用される。要すれば、凝集助剤を添加してもよい。乾燥は室温で放置してもよいし、250℃までの加熱状態で乾燥させてもよい。

得られる粉末は、例えば、潤滑助剤を混合しペースト押出成形等に好適な成形材料として、又は、所望により顔料を混合し粉体塗料として、用いることができる。

【0083】**【実施例】**

次に本発明を、合成例、実施例及び比較例に基づいて説明するが、本発明はかかる合成例及び実施例のみに限定されるものではない。

各実施例で行った測定の方法を、以下に示す。

固形分濃度：得られた水性分散液を150℃で1時間乾燥した時の質量減少より求めた。

標準比重（SSG）：ASTM D-1457-69に従い測定した。

平均一次粒子径（PTFE）：固形分濃度を約0.02質量%に希釈し、単位長さに対する550nmの投射光の透過率と電子顕微鏡写真によって決定された平均粒子径との検量線を基にして、上記透過率から間接的に求めた。

上記透過率の測定は、動的光散乱測定装置マイクロトラック9340UPA（Honeywell社製）を用いて測定した。

平均一次粒子径（エラストマー性重合体）：He-Ne又はAr等のレーザー光

源を備えた動的光散乱測定装置によって求めた。

固形分含有量 (P. C.) : 水性分散液 1 g を熱風乾燥炉にて 150℃ で 1 時間加熱したときの質量減少より求めた。

数平均分子量: ゲルパーミエーションクロマトグラフィー [G. P. C.] により、テトラヒドロフラン [THF] を溶出液として使用し、測定した。

ムーニー粘度: ALPHA MOONEY MV2000E (ALPHA 社製) を用いて測定した。

引っ張り試験: JIS K 6251 に準じて、ORIENTEC TENSION RTA-1T (ORIENTEC 社製) を用い測定した。

永久圧縮歪 (Cs) : JIS K 6262 に準拠した方法にて測定した。

硬度 (Shore A ピーク値) : ASTM D-1415 に準拠した方法にて測定した。

【0084】

合成例 1

10 L のステンレス製耐圧反応容器に、予めモレキュラーシーブスで脱水したテトラグライム 2000 g と、予め P₂O₅ で乾燥した CsF 100 g とを入れ、窒素置換し、真空にした後、CF₃CF₂COF 200 g を圧入し、30℃ に保った。これに 2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキシタン約 70 g を約 1 時間おきに圧入し、反応させた。2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキシタンの仕込量が合計 1750 g に達したところで追加を止め、更に 10 時間以上反応させた。圧力変化が認められず、液層の 2, 2, 3, 3-テトラフルオロオキシタンがガスクロマトグラフィーでほとんど認められなくなった時点で残留ガスを放出し、窒素置換した後、オートクレーブを 50℃ に加温して、約 4.0 × 10³ Pa まで減圧し、CF₃CF₂CF₂OCH₂CF₂COF の粗成物 2470 g を得た。

【0085】

CF₃CF₂CF₂OCH₂CF₂COF の粗成物を 10 段のオールダーショー精留塔で窒素下、常圧精留し、CF₃CF₂CF₂OCH₂CF₂COF 2020 g を得た。沸点は 78℃ であった。得られた CF₃CF₂CF₂OCH₂C

F_2COF 30 g を希硫酸中に攪拌しながら徐々に注入し、加水分解した。これを希硫酸で数回洗浄し、減圧蒸留して、純粋な $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ を 20.5 g 得た。得られた $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ の沸点は、約 $2.7 \times 10^3 \text{ Pa}$ の圧力下で 84°C であった。得られた $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 5.9 g を 29.8 g の純水に完全に溶解したところ、 pH は 1.28 であった。これに水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、 pH を 7 にした。得られた水溶液は $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ を 19.8 質量% 含んでいた。上記水溶液を 80°C で真空乾燥させて得られた $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ (固体塩) の融点を DSC で測定したところ、 191.8°C であった。この $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ の 0.2 質量% 水溶液の表面張力は 68.5 mN/m であった。2.0 質量% 水溶液の表面張力は 48.0 mN/m であった。

【0086】

合成例 2

合成例 1 で調製した $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ を、水酸化ナトリウム水溶液の代わりにアンモニア水を用いる以外は合成例 1 と同様にして、 pH 7 に中和して、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 水溶液 (20.2 質量%) を調製した。

得られた $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ の 0.2 質量% 水溶液の表面張力は 68.4 mN/m であった。

【0087】

VDF/HFP 重合体ラテックスの調製

実施例 1

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ 0.4 g を、純水 200 mL に溶解し、500 mL 容量のオートクレープに仕込み、窒素置換後、モノマーとして、VDF 及び HFP (モル比、 $\text{VDF}:\text{HFP}=65:35$) を仕込み、 80°C において、 0.85 MPa 下に、上記モノマー (モル比、 $\text{VDF}:\text{HFP}=65:35$) を圧入により追加して、過硫酸アンモニウム (APS) 0.04 g と純水 2.00 g からなる APS 水溶液を添加して、重合を開始した。圧力が一定

圧 0.75 MPa に下がったところで、上記モノマー（モル比、VDF : HFP = 78 : 22）のガスを供給し、圧力を 0.85 MPa に戻した。上記 VDF 及び HFP の供給操作を 3 時間行い、残存モノマーを除去し、オートクレーブを冷却し、内容物を取り出した。取り出した水性分散液の固形分含有量（P. C.）は 5.9 質量%であり、含フッ素重合体の平均一次粒子径は 102.8 nm であった。生成した含フッ素重合体の組成を F-NMR により測定したところ、モノマーのモル比は、VDF : HFP = 78 : 22 であった。

【0088】

実施例 2

CF₃CF₂CF₂OCH₂CF₂COONa の量を 4 g に変更した以外は実施例 1 と同様にして、6 時間重合した。得られた水性分散液の固形分含有量は 5.0 質量%であり、含フッ素重合体の平均一次粒子径は 50.7 nm であった。生成した含フッ素重合体の組成を F-NMR により測定したところ、モノマーのモル比は、VDF : HFP = 79 : 21 であった。

【0089】

実施例 3

CF₃CF₂CF₂OCH₂CF₂COONa の代わりに CF₃CF₂CF₂OCH₂CF₂COONH₄ を使用する以外は実施例 1 と同様にして、3 時間重合した。得られた水性分散液の固形分含有量は、5.4 質量%であり、含フッ素重合体の平均一次粒子径は 217.3 nm であった。生成した含フッ素重合体の組成を F-NMR により測定したところ、モノマーのモル比は、VDF : HFP = 79 : 21 であった。

【0090】

実施例 4

内容積 3L のオートクレーブを使用し、純水 1366 mL と CF₃CF₂CF₂OCH₂CF₂COONa 2.74 g を仕込み、重合圧を 1.55 MPa にして、VDF 及び HFP の重合を行い、圧力が 1.45 MPa となった時点で VDF 及び HFP を追加し、追加モノマーが 8 g となった時点で I (CF₂CF₂)₂I 2.94 g を仕込み、3 時間毎に過硫酸アンモニウムを追加する以外は、

実施例 1 と同様にして 18.8 時間重合を行った。得られた水性分散液の固形分含有量は 28.2 質量%であり、含フッ素重合体の平均一次粒子径は 266.6 nm であった。生成した含フッ素重合体の組成を F-NMR により測定したところ、モノマーのモル比は、VDF : HFP = 76 : 24 であった。

【0091】

VDF/HFP 重合体からなるエラストマーの調製

実施例 5

実施例 4 で得られた水性分散液を、硫酸カリウムアンモニウム（カリ明礬）を用いて凝析し、純水で洗浄し、130℃で12時間乾燥した。エラストマー状の VDF/HFP 重合体を得られ、ムーニー粘度は ML 1 + 10 (100℃) = 28.6 であった。生成した含フッ素重合体の組成を F-NMR により測定したところ、モノマーのモル比は、VDF : HFP = 76 : 24 であった。得られたエラストマー状の VDF/HFP 重合体を THF の 0.1 質量% 溶液とし、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布を測定した。不溶解部分は認められなかった。Mn = 62000、Mw = 89000、Mw/Mn = 1.4 であり、ピークは単一であった。

上記 VDF/HFP 重合体の THF 溶液 100 部に対し、MT カarbon 20 部、トリアリルイソシアヌレート [TAIC] 4 部、ジアルキルパーオキシサイド [架橋剤、商品名 パーヘキサー 25B (日本油脂社製)] 1.5 部を 6 インチゴムロールで混練りした。得られた組成物に対し、160℃にて JSR キュラストメーター II 型で加硫度試験を行った。

結果を表 1 に示す。

【0092】

【表 1】

ML(最小加硫度)(kg・f)	0.05
MH(最大加硫度)(kg・f)	3.5
T10(誘導時間)	1.1
T90(適正加硫時間)	3.3

(注)

$$T10 = \frac{MH - ML}{10 + (ML \text{ に達する時間 (分)})}$$

$$T90 = \frac{MH - ML}{90 + (ML \text{ に達する時間 (分)})}$$

【0093】

表 1 に示されるように、得られた組成物の加硫度が良いことが分かった。

【0094】

上記組成物に対し、160℃×10分でプレス加硫（一次加硫）、続いて180℃、4時間の条件下でオープン加硫（二次加硫）を行い、2mm厚のシートとP-24 オーリングを成形した。

上記2mm厚のシートから4号ダンベルを打ち抜き、引っ張り試験を行った。

また、上記P-24 オーリングを用いて、200℃、72時間の条件下で、25%圧縮を行い、圧縮永久歪（Cs）を測定した。

更に、硬度（Shore Aピーク値）を、上述の方法にて測定した。

結果を表 2 に示す。

【0095】

【表 2】

項目(単位)	
100%モジュラス(MPa)	2.03
破断強度(MPa)	21.2
破断時伸び(%)	440
硬度(Shore Aピーク値)	65.8
圧縮永久歪(%)	25.85

【0096】

表2に示されるように、得られたエラストマー状組成物は、引っ張り強度が大きく、圧縮永久歪が低いことが分かった。

【0097】

比較例 1

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ を用いない以外は実施例4と同様にして重合を行った。重合の終期には攪拌の回転に異常をきたし、重合終了後、冷却中に、攪拌を維持することが困難となった。オートクレーブ内は重合した重合体の約半数が内壁、攪拌軸に大量に付着していた。

【0098】

PTFE水性分散液の調製

実施例 6

内容量 3 L の攪拌翼付きステンレススチール製オートクレーブに、脱イオン水 1.5 L、パラフィンワックス 60 g (融点 60℃)、及び、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 86 mg を仕込み、系内を TFE で置換した。内温を 70℃ にし、内圧が 0.78 MPa になるように TFE を圧入し、0.6 質量% の過硫酸アンモニウム [APS] 水溶液 5 g を仕込み、反応を開始した。重合の進行に伴って重合系内の圧力が低下するので、連続的に TFE を追加して、内圧を 0.78 MPa に保ち、反応を継続した。重合開始 1.4 時間後に TFE をパージして重合を停止した。この水性分散液の固形分濃度は、6.5 質量%、標準比重は 2.230、含フッ素重合体の平均一次粒子径は、340 nm であった。

。

【0099】

実施例 7

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ の量を 8600 mg に変更した以外は、実施例 6 と同様にして、5.5 時間反応を行った。この水性分散液の固形分濃度は、29.2 質量%、標準比重は 2.211、含フッ素重合体の平均一次粒子径は、365 nm であった。

【0100】

【発明の効果】

本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体は、上述の構成よりなるので、含フッ素重合体の製造における界面活性剤として、また、含フッ素重合体水性分散液の分散剤として、更にその他の各種用途において好適に使用することができる。本発明の含フッ素重合体の製造方法は、上記フルオロアルキルカルボン酸誘導体を界面活性剤として使用するものなので、含フッ素重合体を効率良く製造することができる。

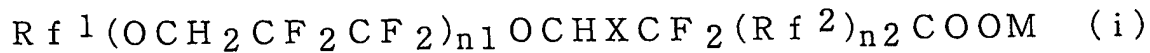
更に、本発明の含フッ素重合体水性分散液は、本発明のフルオロアルキルカルボン酸誘導体、又は、本発明の界面活性剤の存在下で含フッ素重合体からなる粒子が分散しているものなので、安定性、加工性等に優れている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 界面活性剤として好適に使用することができる新規化合物、並びに、上記新規化合物を用いた含フッ素重合体の製造方法、界面活性剤及び含フッ素重合体水性分散液を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (i)



(式中、 Rf^1 は、直鎖状又は分枝状の炭素数 1～20 のフルオロアルキル基を表し、前記フルオロアルキル基は、主鎖に 1～5 個の酸素原子を含むものであってもよい。 Rf^2 は、直鎖状又は分枝状の炭素数 1～20 のフルオロアルキレン基を表し、前記フルオロアルキレン基は、主鎖に 1～5 個の酸素原子を含むものであってもよい。 $n1$ は、0～3 の整数を表し、 $n2$ は、0 又は 1 の整数を表す。 X は、水素原子又はフッ素原子を表し、 M は、 NH_4 又は一価の金属元素を表す。) で表されることを特徴とするフルオロアルキルカルボン酸誘導体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-190250
受付番号	50301103536
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 7月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月 2日

特願 2003-190250

出願人履歴情報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏名

ダイキン工業株式会社